



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 113 924
A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83113259.2

Int. Cl.³: **C 08 F 285/00, C 08 L 33/12**

Anmeldetag: 31.12.83

Priorität: 10.01.83 DE 3300526

Anmelder: Röh m GmbH, Kirschenallee Postfach 4242,
D-6100 Darmstadt 1 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.07.84
Patentblatt 84/30

Erfinder: Sütterlin, Norbert, Dr., Am Horeth 23,
D-6105 Ober-Ramstadt (DE)
Erfinder: Arndt, Peter Joseph, Dr., Im Säbchen 9,
D-6104 Seehelm-Jugenheim (DE)
Erfinder: Hell, Ernst, Sudetenstrasse 4,
D-6081 Stockstadt/Rh. (DE)
Erfinder: Siol, Werner, Dr., Goerdelerweg 34,
D-6100 Darmstadt (DE)
Erfinder: Tilch, Willi, Wilhelmstrasse 63,
D-6107 Reinheim 1 (DE)
Erfinder: Wopker, Wilhelm, Ralffelsenstrasse 5,
D-6101 Bickenbach (DE)

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL SE

Schlagzähmodifizierungsmittel.

Ein Schlagzähmodifizierungsmittel, das, beispielsweise in Abmischung mit einer thermoplastischen Formmasse aus Polymethylmethacrylat, Formkörper mit verminderter Weißbruchanfälligkeit und verbesserter Schlagzähigkeit ergibt, besteht aus einem dreistufig aufgebauten Emulsionspolymerisat, enthaltend einen harten, nicht elastomeren Kern, eine in Gegenwart des Kerns erzeugte, im wesentlichen aus einem Acrylsäureester und einem vernetzenden Monomeren, das drei oder mehr Acryl- oder Methacrylgruppen im Molekül enthält, aufgebauten elastomeren Zwischenstufe und einer harten, nichtelastomeren Endstufe, die in Gegenwart der elastomeren Zwischenstufe erzeugt und mit dieser vernetzt ist.

Schlagzähmodifizierungsmittel

5

Gebiet der Erfindung

- Die Erfindung betrifft mehrstufige Emulsionspolymerisate, die vorwiegend zur Abmischung mit harten und verhältnismäßig spröden Kunststoffen vorgesehen sind, um deren Zähigkeits-
10 eigenschaften zu verbessern. Sie werden häufig als Schlagzähmodifizierungsmittel bezeichnet, obwohl sie auch allein als Formmasse zur Herstellung von schlagzähem Formkörpern, Folien u. dergl. verarbeitet werden können.
- 15 Ihr grundsätzlicher Aufbau aus einem harten, nicht-elastomeren Kern, einer elastomeren Zwischenstufe und einer harten, nicht elastomeren Endstufe ist im Oberbegriff des Patentanspruchs angegeben. Es wird angenommen, daß die Polymerisate der Zwischenstufe und der Endstufe schalenförmig um den Kern
20 angeordnet sind.

Stand der Technik

- Durch Emulsionspolymerisation hergestellte Schlagzähmodifizierungsmittel aus einem elastomeren Kern und einer harten,
25 nicht-elastomeren Schale sind in großer Zahl aus dem Stand der Technik bekannt.

- Gemäß US-P 3 661 994 wurde eine Verbesserung dieser Emulsionspolymerisate dadurch erzielt, daß man als erste Stufe des
30

Emulsionspolymerisats einen harten Kern erzeugt und durch zwei nachfolgende Polymerisationsstufen eine elastomere und eine harte Schale erzeugte. Die elastomere Schale ist mit Divinylmonomeren, wie Divinylbenzol oder Butylendimethacrylat, vernetzt.

Eine weitere Verbesserung der Emulsionspolymerisate wurde gemäß US-P 3 793 402 durch die Verwendung von zwei verschiedenen Vernetzungsmitteln in der elastomeren Phase erreicht. Der eine Vernetzertyp wird als "Polymerisationsvernetzer" bezeichnet und enthält zwei oder mehr polymerisationsfähige Doppelbindungen, die die gleiche Polymerisationsgeschwindigkeit haben wie das einfach ungesättigte Hauptmonomer, das den überwiegenden Teil der elastomeren Phase bildet. Er bewirkt eine innere Vernetzung der elastomeren Phase und ist vollständig verbraucht, wenn die Polymerisation der elastomeren Stufe abgeschlossen ist. Als Beispiele werden Diacrylester und Dimethacrylester von Diolen und Divinyl- und Trivinylbenzol genannt.

Der zweite Vernetzertyp, der gleichzeitig angewendet werden muß, wird als "Pfropfvernetzer" bezeichnet. Er enthält eine polymerisierbare Doppelbindung, deren Polymerisationsgeschwindigkeit mit der des Hauptmonomers übereinstimmt, und eine weitere polymerisierbare Doppelbindung, deren Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich geringer ist. Die zuletzt genannten Doppelbindungen bleiben wenigstens teilweise unverändert erhalten, wenn das Hauptmonomer vollständig polymerisiert ist und werden bei der Fortsetzung der Polymerisation in der dritten Stufe allmählich verbraucht. Sie bewirken daher eine Vernetzung der elastomeren zweiten Stufe mit der harten dritten Stufe.

- Diese doppelte Vernetzung hat sich als wesentlich erwiesen, um den sogenannten "Weißbruch" zu vermeiden. Darunter wird eine bleibende lokale Weißfärbung eines sonst klar durchsichtigen Formkörpers an Stellen verstanden, an denen er einer starken
- 5 Dehnung oder Schlageinwirkung ausgesetzt war. Der Weißbruch wird durch die Entstehung von Rissen oder Ablösungen zwischen der kontinuierlichen Hartphase des Formkörpers und der darin in feiner Verteilung eingelagerten Elastomerphase gedeutet. Mit dieser Deutung steht im Einklang, daß durch die Ver-
- 10 netzung der elastomeren mit der harten Phase Ablösungen beider Phasen und damit auch der störende Weißbruch unter Zugbeanspruchung vermieden wird. Wird jedoch der Anteil des Pfropfvernetzers bis zum völligen Verschwinden des Weiß-
- 15 bruchs erhöht, so ist eine Verminderung der Zähigkeit, insbesondere der Schlagzähigkeit, festzustellen.

Aufgabe und Lösung

- Ziel der Erfindung war es, bei dreistufig aufgebauten
- 20 Emulsionspolymerisaten bzw. den daraus durch Abmischung mit anderen Kunststoffen herstellbaren Formmassen den Weißbruch weitgehend oder vollständig zu vermeiden, ohne daß die Schlagzähigkeit vermindert wird.
- 25 Es wurde gefunden, daß die Aufgabe bei den dreistufig hergestellten Emulsionspolymerisaten gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches dadurch gelöst wird, daß am Aufbau der elastomeren Zwischenstufe als mehrfunktionelle Monomere wenigstens 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, die der
- 30 elastomeren Phase zugrunde liegen, an Monomeren mit drei oder mehr Acryl- und/oder Methacrylgruppen beteiligt sind.

Diese Monomeren sind nach der aus dem Stand der Technik bekannten Einteilung der Gruppe der Polymerisationsvernetzer zuzurechnen, da sie die gleichen ungesättigten polymerisationsfähigen Gruppen wie die Hauptmonomeren der elastomeren Phase, nämlich Acryl- oder Methacrylgruppen der Struktur



enthalten. Dagegen werden Pfropfvernetzer erfindungsgemäß nicht verwendet, so daß die durch diese hervorgerufene Verminderung der Zähigkeit nicht eintritt. Überraschenderweise ergeben die erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisate trotz der Abwesenheit von Pfropfvernetzern keinen Weißbruch bei Schlag- und Zugbelastungen.

Es ist zwar auch aus EP-A 46340 bekannt, in einem Schlagzähmodifizierungsmittel, bestehend aus einem dreistufigen Emulsionspolymerisat der beschriebenen Art, das keine Pfropfvernetzer in der elastomeren Phase zu enthalten braucht, als Vernetzungsmittel "Verbindungen mit mindestens zwei nicht-konjugierten C=C-Bindungen" einzubauen, worin ein Hinweis auf Vernetzungsmittel mit drei oder mehr ungesättigten Resten gesehen werden kann. Dabei handelt es sich jedoch um Verbindungen wie Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat, die nicht drei oder mehr Acryl- oder Methacrylgruppen enthalten. Jedoch zeigen nur die letzteren die erfindungsgemäße Wirkung, nicht dagegen Triallylcyanurat.

Die mehrfunktionellen Vernetzungsmittel,

- die erfindungsgemäß am Aufbau der elastomeren Phase beteiligt sind, enthalten an einen mehrfunktionellen organischen Rest gebunden wenigstens drei, in der Regel nicht mehr als vier
- 5 Acryl- oder Methacrylreste. Vernetzer mit bis zu sechs oder gegebenenfalls noch mehr solchen Gruppen können verwendet werden. Vorzugsweise sind die Acryl- oder Methacrylreste esterartig über Sauerstoffatome des organischen Restes gebunden. Auch amidartige Bindungen über Stickstoffatome
- 10 sind möglich. Vorzugsweise leiten sich alle ungesättigten Reste des Vernetzungsmittelmoleküls entweder allein von der Acrylsäure oder allein von der Methacrylsäure ab und sind alle esterartig oder alle amidartig gebunden. Der mehrfunktionelle organische Rest ist vorzugsweise aliphatischer
- 15 Natur und enthält 2 bis 12 C-Atome. Er kann sich z.B. vom Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Inosit und ähnlichen Zuckeralkoholen, Äthylendiamin und anderen aliphatischen Di- oder Polyaminen mit bis zu 12 C-Atomen ableiten. Auch Triacrylamid oder -methacrylamid sind als Vernetzer
- 20 verwendbar.

- Ein Gehalt des drei- oder mehrfunktionellen Vernetzungsmittels unter 0,2 Gew.-% läßt den angestrebten Effekt nicht mehr erreichen. Bei Anteilen über 3.Gew.-% nimmt die Schlag-
- 25 zähigkeit wieder ab. Der bevorzugte Bereich liegt bei 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 2,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der am Aufbau der Elastomerenphase beteiligten Monomeren.

- 30 Es ist möglich, aber nicht erforderlich, neben dem drei- oder mehrfunktionellen Vernetzungsmittel weitere Vernetzer

mit zwei Acryl- oder Methacrylgruppen, beispielsweise Äthylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat oder Methylen-bis-acrylamid oder -bis-methacrylamid, mitzuverwenden.

- 5 Der Aufbau des mehrstufigen Emulsionspolymerisats
entspricht im übrigen weitgehend dem erwähnten Stand der Technik.

- 10 Der Anteil des harten, nicht-elastomeren Kerns, kann z.B. zwischen 6 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 und 30 Gew.-% des Gesamtgewichts des mehrstufigen Emulsionspolymerisats liegen. Sein Durchmesser beträgt in der Regel 100 bis 500, vorzugsweise etwa 200 nm. Er wird in bekannter Weise in einem wäßrigen Medium durch Emulsionspolymerisation
15 eines Monomermaterials erzeugt, das zu wenigstens 80 Gew.-% aus Methylmethacrylat oder Styrol oder deren Gemisch besteht. Vorzugsweise überwiegt Methylmethacrylat in diesen Gemischen. Als Comonomere, die bis zu 20 Gew.-% des Monomermaterials bilden können, seien z.B. andere Methacrylsäure-
20 alkylester, Alkylester der Acrylsäure, Acrylnitril, Vinyltoluol, Vinylacetat und Vinylhalogenide genannt. Weiterhin können vernetzende Comonomere mit wenigstens zwei polymerisationsfähigen Doppelbindungen in dem Monomermaterial in einer Menge bis zu 5 Gew.-% enthalten sein. Geringe Mengen
25 an sauren Comonomeren, wie Acryl- oder Methacrylsäure oder Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen enthaltenden Estern oder Amiden der Acryl- oder Methacrylsäure, können zur Verbesserung der Stabilität der Dispersion mitverwendet werden.

30

Die Glasstemperatur (nach DIN 7742) des Kernmaterials liegt über 50°C, vorzugsweise bei 80 bis 150°C.

5 Die elastomere Phase bzw. Zwischenstufe hat eine Glasstemperatur unter 0°C und wird durch Emulsionspolymerisation im wäßrigen Medium in Gegenwart des Kernlatex erzeugt. Die elastomere Phase bildet einen Anteil von 20 bis 70 Gew.-% des mehrstufigen Emulsionspolymerisats. Wenn die Zwischenstufe allmählich oder in mehreren Stufen in die Endstufe
10 übergeht, so werden zu der Zwischenstufe alle im Laufe der Emulsionspolymerisation gebildeten Polymerisatanteile gerechnet, deren Glasstemperatur unter 0°C liegt. Die Glasstemperatur dieser Anteile läßt sich häufig nicht für sich allein messen, kann aber dadurch ermittelt werden, daß man
15 ein Emulsionspolymerisat der betreffenden Monomerenzusammensetzung für sich ohne Kernlatex herstellt und isoliert und die Glasstemperatur (nach DIN 7742) bestimmt.

Die elastomere Zwischenstufe ist zu wenigstens 90, vorzugsweise
20 zu wenigstens 96 Gew.-% aus monofunktionellen äthylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut. Darunter werden alle radikalisch polymerisierbaren bzw. copolymerisierbaren Monomeren mit nur einer polymerisationsfähigen Gruppe, wie einer Vinyl-, Vinyliden- oder Äthylidengruppe, verstanden.
25 Wenigstens die Hälfte, vorzugsweise 60 bis 90 % dieser Monomeren, bestehen aus Alkylestern der Acrylsäure mit 1 bis 18, insbesondere 2 bis 10 C-Atomen oder Alkylestern der Methacrylsäure mit 4 bis 18, insbesondere 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest.

Als Comonomere kommen z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylcarbazol, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester weiterer Fettsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen, Acryl- oder Methacrylnitril, Alkylester der Malein-, Fumar- oder Itakonsäure, Olefine usw. in Betracht. Stark polare Monomere, wie Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Amide oder Hydroxyalkylester oder Aminoalkylester, werden in der Regel nicht oder allenfalls nur in geringen Mengen mitverwendet. Der Anteil der Comonomeren ist insgesamt so zu begrenzen, daß eine Glas-
temperatur von 0°C in der Zwischenstufe nicht überschritten wird.

Eine besondere Bedeutung als Comonomere haben vinylaromatische Monomere, insbesondere Styrol, da sie den optischen Brechungsindex der elastomeren Phase erhöhen und demjenigen der anderen Polymerisatphasen und dem gegebenenfalls als Abmischkomponente dienenden thermoplastischen Polymerisat anzupassen gestatten. Je nach deren Brechungsindex werden in die elastomere Zwischenstufe beispielsweise 10 bis 40 Gew.-% Vinylaromaten, insbesondere Styrol, eingebaut. Styrolgehalte von 13 - 17 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der elastomeren Zwischenstufe, sind besonders bevorzugt.

Die harte, nicht-elastomere Endstufe wird, wie die vorangehenden Stufen, durch Emulsionspolymerisation in wäbrigem Medium in Anwesenheit der vorausgehenden Stufe polymerisiert. Es wird angenommen, daß sich die Zwischen- und Endphasen in der Reihenfolge der Polymerisationsstufen schalenförmig um den Kern legen, so daß die Endstufe die äußerste Hülle der Emulsionspolymerisatpartikel bilden. Der

Gewichtsanteil der Endstufe am Gesamtgewicht des mehrstufigen Emulsionspolymerisats beträgt in der Regel 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%.

- 5 Methylmethacrylat bildet wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-% des Monomermaterials der Endstufe. Es ist besonders bevorzugt, allein Methylmethacrylat einzusetzen. Als Comonomere kommen diejenigen monofunktionellen Monomeren in Betracht, die schon als möglicher Bestandteil
10 der Zwischenstufe erwähnt worden sind. Sie sind nach Art und Menge so auszuwählen, daß die Glasstemperatur (nach DIN 7742) nicht unter 50°C liegt.

- Wenn das Emulsionspolymerisat in Abmischung mit einer thermoplastischen Formmasse, insbesondere Polymethylmethacrylat eingesetzt werden soll, ist es vorteilhaft, das
15 Molekulargewicht des Entstufenpolymerisats - soweit es nicht durch Pfropfung mit der Zähphase vernetzt ist - demjenigen der Formmasse anzupassen. Zu diesem Zweck kann bei der Polymerisation der Endstufe ein Regler mitverwendet werden,
20 beispielsweise 0,05 bis 2 Gew.-% (bez. a.d. Gew. d. Endstufe) eines einwertigen aliphatischen Mercaptans, wie Dodecylmercaptan.

Herstellungsverfahren

- 25 Es ist wesentlich, den Kern, die Zwischenstufe und die Endstufe in dieser Reihenfolge durch aufeinanderfolgende Stufen eines Emulsionspolymerisationsverfahrens in einem wäßrigen Medium herzustellen. Dabei verbleiben die Latexteilchen bis zum Abschluß der Endstufe im emulgierten
30

Zustand. Die genannten Stufen können gegebenenfalls in Teilstufen unterteilt werden, in denen etwas unterschiedliche Bedingungen herrschen können, z.B. unterschiedliche Zusammensetzungen des Monomermaterials.

5

Auch können weitere Zwischenstufen einbezogen werden, die sich keiner der genannten Stufen eindeutig zuordnen lassen. Beispielsweise kann zwischen der elastomeren Zwischenstufe und der Endstufe als weitere Zwischenstufe ein Emulsionspolymerisat mit einer Glasstemperatur zwischen 0 und 50°C erzeugt werden. Es ist vorteilhaft, in diesem Falle auch in dieser zusätzlichen Polymerisationsstufe ebenso wie in der elastomeren Zwischenstufe wenigstens 0,2 Gew.-% an vernetzenden Monomeren mit drei oder mehr Acryl- und/oder Methacrylgruppen mitzuverwenden. Das gilt auch für den Fall, daß die Zusammensetzung der Zwischenstufe kontinuierlich in der Weise verändert wird, daß die Glasstemperatur des jeweils gebildeten Polymerisats allmählich von unter 0° bis auf 50°C ansteigt.

20

Die Emulsionspolymerisation wird in bekannter Weise nach dem Saatlatexverfahren durchgeführt. Das wäßrige Medium enthält einen vorzugsweise anionogenen Emulgator und einen wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Initiator. Das Monomermaterial zur Bildung des Kernlatex (Saatlatex) kann vor Einstellung der Polymerisationsbedingungen in dem wäßrigen Medium emulgiert oder unter den Polymerisationsbedingungen kontinuierlich oder in Anteilen zugesetzt werden. Ebenso kann ein Teil des Monomermaterials vor und der verbleibende Teil nach Einstellung der Polymerisationsbedingungen zugesetzt werden. Die Teilchengröße des Kernlatex wird im wesentlichen in der Anfangsphase der Polymerisation festgelegt.

30

Bei Verwendung von Ammonium- oder Alkaliperoxodisulfaten als Initiator liegt die Polymerisationstemperatur im Bereich von 50 bis 100°C, bei Verwendung von Redoxinitiatorsystemen gegebenenfalls auch darunter.

5

Die Monomermaterialien der elastomeren Zwischenstufe und der Endstufe sowie gegebenenfalls weiterer Zwischenstufen, können absatzweise oder allmählich zugesetzt werden, wenn die Polymerisation der vorausgehenden Stufe weitgehend oder
10 vollständig abgeschlossen ist. Während dieser Verfahrensstufen kann weiterer Initiator und/oder Emulgator zugesetzt werden, jedoch wird die Gesamtmenge an Emulgiermitteln möglichst gering gehalten, da sie im Endprodukt nachteilig wirken können. Im allgemeinen werden etwa 0,01 bis 5 Gew.-%
15 an Emulgiermitteln, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, eingesetzt.

20

Aus dem erhaltenen Latex wird das Emulsionspolymerisat nach bekannten Methoden isoliert, z.B. durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder durch Koagulation, Filtration und Trocknung. Dabei fällt das Polymerisat in rieselfähiger, trockener Form an, sofern bei der Isolierung Bedingungen vermieden werden, unter denen das Polymerisat zu stark zusammen-sintert. Ein anderes Verfahren zur Abtrennung des
25 Polymeren aus einem Latex ist aus DE-OS 29 17 321 bekannt. Es beruht auf der Koagulation und Entwässerung des Latex in einem Schneckenextruder, wobei ein geschmolzener Strang des Polymerisats ausgetragen wird.

30

Anwendung

Die neuen mehrstufigen Emulsionspolymerisate sind thermoplastisch bei 150 bis 300°C, vorzugsweise zwischen 200°C und 280°C,
5 durch Extrusion, Kalandrieren, Spritzgießen usw. zu schlag-
zähnen harten Formkörpern oder Folien verarbeitbar.

Sie werden jedoch vorzugsweise im Gemisch mit anderen, damit
homogen mischbaren thermoplastischen Polymerisaten zu
10 Formmassen verarbeitet, wodurch die Schlagzähigkeit der
genannten Polymerisate wesentlich erhöht wird. Diese Form-
massen lassen sich ebenfalls durch die genannten Verfahren
verarbeiten.

15 In diesem Sinne können die erfindungsgemäßen Schlagzähmodi-
fizierungsmittel beispielsweise mit weichmacherfreiem bzw.
-armem Polyvinylchlorid vermischt werden, da sich dieses
Polymere mit dem Material der Endstufe des erfindungsgemäßen
Polymerisats vollständig verträgt und homogen mischen läßt.
20 Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in diesem Falle im
allgemeinen in einem Anteil von 10 bis 80 Gew.-% der Form-
masse eingesetzt.

Das bevorzugte Anwendungsgebiet der neuen Schlagzähmodi-
25 fizierungsmittel besteht in der Abmischung mit Formmassen
auf Basis von Methylmethacrylat. Es kann sich um reines
Polymethylmethacrylat oder um Mischpolymerisate von 50 bis
99 % Methylmethacrylat und 1 bis 50 Gew.-% monofunktionellen
äthylenisch ungesättigten Comonomeren handeln, z.B. Alkyl-
30 ester der Acrylsäure mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest oder

der Methacrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest. In diesen Formmassen beträgt der Anteil des Schlagzähmodifizierungsmittels etwa 10 bis 80 Gew.-%. Sie zeichnen sich durch gute Zähigkeitseigenschaften aus. Die Kerbschlagzähigkeit nach
5 DIN 53 448 liegt z.B. im Bereich von 4 - 7 N/mm². Bei einer Schlagbeanspruchung bis zu 30 in·lb tritt kein Weißbruch auf.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Emulsionspolymerisate wird in den Beispielen 1 bis 13 beschrieben. Zum Vergleich wurden in
10 den Beispielen 14-18 Emulsionspolymerisate abweichend von der Lehre der vorliegenden Erfindung hergestellt. Die anwendungstechnische Prüfung der Emulsionspolymerisate zeigt, daß das erfindungsgemäße Vernetzungsprinzip kritisch ist, um Emul-
15 sionspolymerisate mit dem gewünschten Eigenschaftsbild herzustellen. (Teile (T.) sind jeweils Gewichtsteile, Prozente bedeuten Gew.-%).

20

25

30

Beispiele

A. Herstellung von Saatlatices als Kernmaterial

5 Beispiel 1

450 Teile Methylmethacrylat werden in üblicher Weise in einem Rührgefäß nach dem Emulsionszulaufverfahren mit einer Wasserphase von 1150 Teilen Wasser polymerisiert. Als Initiator wurden 3 Teile Kaliumperoxodisulfat und als
10 Emulgator 0,9 Teile Natriumlaurylsulfat verwendet. (Ansatz 1a). Bei einem anderen Ansatz (1b) wurde als Redox-Initiator 1,6 T. Kaliumperoxodisulfat, 2,4 T. Natriumdithionit und 0,001 T. Eisen-III-sulfat verwendet und die Polymerisation
15 durch Emulgieren und Erwärmen des gesamten Ansatzes durchgeführt. In weiteren Ansätzen entsprechend 1a und 1b wurde Natriumlaurylsulfat jeweils durch 0,9 bzw. 2 Teile C₁₅-Paraffinsulfonat oder durch 1,5 bzw. 5 Teile eines fünffach oxäthylierten und phosphatierten Isononylphenols (Na-Salz) ersetzt.

20

In allen Fällen entstanden Saatlatices mit einem Feststoffgehalt von 28 %.

Beispiel 2

25 Nach dem Verfahren von Beispiel 1a wurden anstelle von reinem Methylmethacrylat dessen Gemisch mit je 0,5 % Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat oder 1,4-Butandiol-dimethacrylat eingesetzt.

30

Beispiel 3

Nach dem Verfahren von Beispiel 1a wurden polymerisiert:

- 3a) 99 T. Methylmethacrylat, 0,9 T. 1,4-Butandioldiacrylat,
5 0,1 T. Methacrylsäure
3b) 84 T. Methylmethacrylat, 12 T. Styrol, 3,9 T. Iso-
butylmethacrylat, 0,1 T. Methacrylsäure

- Die Emulsionspolymerisate gemäß Beispielen 1-3 hatten
10 Glasktemperaturen zwischen 100 und 130°C.

B. Herstellung von Emulsionspolymerisaten gemäß der Erfindung

15 Beispiel 4

In einer Rührapparatur wurden 250 Teile des Saatlatex von
Beispiel 2 vorgelegt und als elastomere Zwischenstufe ein
Gemisch aus

- 91,4 Teilen Butylacrylat
20 17,9 Teilen Styrol
6,8 Teilen Methylmethacrylat
1,2 Teilen Trimethylolpropantriacyrat
82 Teilen Wasser
0,09 Teilen Na-Laurylsulfat
25 0,048 Teilen Kaliumperoxodisulfat

thermisch aufpolymerisiert. Daran anschließend wurde als
nicht-elastische Endstufe ein Gemisch aus

- 80 Teilen Methylmethacrylat
26,5 Teilen Wasser
30 0,06 Teilen Natriumlaurylsulfat
0,045 Teilen Kaliumperoxodisulfat
0,15 Teilen 2-Äthylhexylthioglycolat
thermisch aufgepfropft.

Es wurde ein Latex mit etwa 44 % Feststoffgehalt erhalten, aus dem das Emulsionspolymerisat durch Sprühtrocknen gewonnen wurde.

5 In einem weiteren Ansatz wurde anstelle des Peroxodisulfats als Initiator für die Zwischenstufe ein Redoxsystem aus 0,09 T. 1,4-Diisopropylbenzol-monohydroperoxid, 0,06 T. Natriumhydroxymethylsulfinat und 0,001 T. Eisen-II-sulfat verwendet. Für die Endstufe wurden nochmals je 0,08 T. der
10 genannten Komponenten, jedoch kein weiteres Eisen-II-sulfat zugegeben.

Mit gleichgutem Erfolg wurden Saatlatices nach den Beispielen 1 und 3 eingesetzt. Dabei wurden als Emulgatoren statt Na-Laurylsulfat die gleiche Menge eines C₁₅-Paraffinsulfonats oder die doppelte Menge eines fünffach oxäthylierten und phosphatierten Isononylphenols (Na-Salz) verwendet.

Beispiel 5

20 Beispiel 4 wurde wiederholt, jedoch statt 250 Teilen nur 125 Teile des Saatlatex nach Beispiel 2 eingesetzt.

Beispiel 6

25 Beispiel 4 wurde mit erhöhter Vernetzungsmittelmenge wiederholt. Der Monomerenansatz der Zwischenstufe bestand aus
91,4 Teilen Butylacrylat
16,4 Teilen Styrol
6,5 Teilen Methylmethacrylat
3,0 Teilen Trimethylolpropantriacrylat

30

Beispiele 7-11

Beispiel 4 wurde mit unterschiedlichen Mengen an anderen Vernetzungsmitteln in der Zwischenstufe wiederholt:

- 5 Beisp. 7: 1,5 Teile Trimethylolpropan-trimethacrylat
Beisp. 8: 2,3 Teile Trimethylolpropan-trimethacrylat
Beisp. 9: 1,5 Teile Pentaerythrit-triacrylat
Beisp. 10: 1,5 Teile Pentaerythrit-tetraacrylat
Beisp. 11: 1,5 Teile Pentaerythrit-tetramethacrylat
Als Emulgator wurde jeweils C₁₅-Paraffinsulfonat verwendet.

10

Beispiel 12

Beispiel 4 wurde mit folgender Monomerenzusammensetzung in der Zwischenstufe wiederholt:

- 15 98,2 Teile Butylacrylat
18,9 Teile Styrol
1,4 Teile Trimethylolpropantriacyrat
0,1 Teile Methacrylsäure

Beispiel 13

- 20 Beispiel 4 wurde mit folgender Monomerenzusammensetzung in der Zwischenstufe wiederholt:

- 71,4 Teile Butylacrylat
20 Teile 2-Äthylhexylacrylat
18,2 Teile Styrol
25 6,8 Teile Methylmethacrylat
1,5 Teile Trimethylolpropantrimethacrylat

30

C. Herstellung von Vergleichslatices

Die folgenden Vergleichsbeispiele entsprechen in der Ausführungsform dem Beispiel 4 unter Verwendung von C₁₄-Paraffinsulfonat als Emulgator, jedoch wurde die Zusammensetzung der Zwischenstufe wie folgt variiert:

Beispiel 14

91,4 Teile Butylacrylat
16,4 Teile Styrol
6,0 Teile Methylmethacrylat
2,3 Teile Trimethylolpropantriacrylat
1,2 Teile Allylmethacrylat

15 Beispiel 15

91,4 Teile Butylacrylat
16,4 Teile Styrol
4,9 Teile Methylmethacrylat
2,3 Teile Trimethylolpropantriacrylat
2,3 Teile Allylmethacrylat

Beispiel 16

91,4 Teile Butylacrylat
17,6 Teile Styrol
6,8 Teile Methylmethacrylat
1,5 Teile 1,4-Butandioldimethacrylat

Beispiel 17

91,4 Teile Butylacrylat
17,6 Teile Styrol
5,3 Teile Methylmethacrylat
3,0 Teile Triallylcyanurat

Beispiel 18

- 91,4 Teile Butylacrylat
17,5 Teile Styrol
5,3 Teile Methymethacrylat
5 1,9 Teile Triallylcyanurat
1,2 Teile 1,4-Butandiololdimethacrylat

D. Anwendungstechnische Prüfung der Emulsionspolymerisate

10

Mittels eines Extruders wurden die sprühgetrockneten Emulsionspolymerisate mit einer thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse aus Polymethylmethacrylat gleichmäßig vermischt. Das Mischungsverhältnis wurde so gewählt, daß der Anteil der in
15 der Zwischenstufe enthaltenen Acrylsäurealkylester 20 % der Mischung ausmachte. Aus der Mischung wurden durch Spritzguß 3 mm dicke Plättchen hergestellt, die nach dem Gardner-Test auf Weißbruch und Schlagzähigkeit geprüft wurden. Die Schlagzähigkeit wird durch die niedrigste Aufprallenergie, die zu einer
20 Schädigung der Probe führt, bemessen. Der Weißbruch wurde visuell nach folgenden Bewertungsstufen beurteilt:

- | | | |
|----|---|---------------------------|
| | 0 | kein Weißbruch |
| | 1 | kaum sichtbarer Weißbruch |
| | 2 | schwacher Weißbruch |
| 25 | 3 | starker Weißbruch |

30

	Verwendetes Emulsionspoly- merisat nach Beispiel Nr.	Beurteilung des Weißbruches	Aufprallenergie bei Schädigung durch Schlag (in·lb)
5	4	1	> 40
	5	1	> 40
	6	0	> 40
	7	0	> 40
	8	0	40
10	9	1	> 40
	10	0	> 40
	11	0	40
	12	1	> 40
	13	1	> 40

15

Vergleichsversuche

20	14	1	20
	15	0	12
	16	3	> 40
	17	2	> 40
	18	1	16

25

30

Schlagzähmodifizierungsmittel

Patentansprüche

- 5 1. Schlagzähmodifizierungsmittel, enthaltend ein mehrstufiges
Emulsionspolymerisat, aufgebaut aus
- 10 a) einem harten, nicht-elastomeren Kern mit einer
Glastemperatur über 50°C, hergestellt durch
Emulsionspolymerisation eines Monomermaterials,
bestehend aus wenigstens 50 Gew.-% Methylmeth-
acrylat oder Styrol oder deren Gemisch und bis zu
20 Gew.-% aus anderen, damit mischpolymerisier-
baren äthylenisch ungesättigten Monomeren,
- 15 b) einer elastomeren Zwischenstufe mit einer Glas-
temperatur unter 0°C, hergestellt durch Emul-
sionspolymerisation in Gegenwart des harten Kerns
a) aus einem Monomerengemisch, bestehend aus
20 wenigstens 90 Gew.-% monofunktionellen äthyle-
nisch ungesättigten Monomeren, von denen wenigstens
die Hälfte ihres Gewichts Alkylester der Acryl-
säure mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest oder
Alkylester der Methacrylsäure mit 4 bis 18
25 C-Atomen im Alkylrest sind, sowie aus bis zu 10 Gew.-%
mehrfunktionellen Monomeren die mehrere Acryl-
oder Methacrylgruppen im Molekül enthalten,
- 30 c) einer harten, nicht-elastomeren Endstufe mit
einer Glastemperatur über 50°C, hergestellt durch
Emulsionspolymerisation in Gegenwart des elastomeren

Materials b) aus einem Monomermaterial, bestehend aus wenigstens 80 Gew.-% Methylmethacrylat und bis zu 20 Gew.-% aus anderen, damit mischpolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Monomeren,

5

dadurch gekennzeichnet,

10

daß am Aufbau der elastomeren Zwischenstufe als mehrfunktionelle Monomere wenigstens 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Stufe b), an Monomeren mit drei oder mehr Acryl- und/oder Methacrylgruppen beteiligt sind.

15

2. Schlagzähmodifizierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrfunktionelle Monomere am Aufbau der Zwischenstufe in einer Menge von 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,8 bis 2,6 Gew.-%, beteiligt ist.

20

3. Formmasse, bestehend aus 10 bis 80 Gew.-% des Schlagzähmodifizierungsmittels gemäß den Ansprüchen 1 und 2 und zu 90 bis 20 Gew.-% aus einer thermoplastischen Formmasse auf Basis von Methylmethacrylat.

25

30

THIS PAGE BLANK (USPTO.